

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-179775

(43)Date of publication of application : 18.07.1995

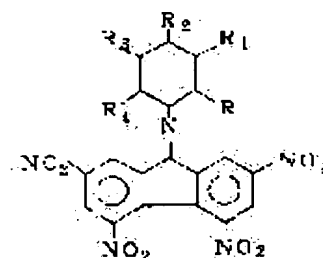
(51)Int.Cl. C09B 55/00
G03G 5/06

(21)Application number : 05-346026 (71)Applicant : TOMOEGAWA PAPER CO LTD

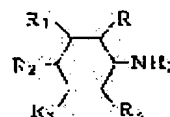
(22)Date of filing : 24.12.1993 (72)Inventor : KOBAYASHI TATSUSHI
MATSUMOTO KEN**(54) FLUORENONE DERIVATIVE AND LAMINATED ELECTROPHOTOGRAPHIC RECEPTOR USING THE DERIVATIVE****(57)Abstract:**

PURPOSE: To obtain a new fluorenone derivative useful for electrophotographic receptor having high charge potential and charge-retainability and exhibiting high sensitivity, low residual voltage and excellent repeated electrophotographic characteristics.

CONSTITUTION: This compound is expressed by formula I [R is a (halogenated) alkyl or an alkoxy; R1 to R4 each is H, a (halogenated)alkyl or an alkoxy], e.g. N-(2,4,5,7-tetranitrofluorenylidene)-2,5-di-t-butylaniline. The compound of formula I can be produced by reacting 2,4,5,7-tetranitrofluorenone with a compound of formula II.



I



II

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

This Page Blank (uspto)

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

This Page Blank (uspto)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-179775

(43) 公開日 平成7年(1995)7月18日

| (51) Int.Cl. ⁸ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|---------|--------|-----|--------|
| C 0 9 B 55/00 | A | | | |
| G 0 3 G 5/06 | 3 1 4 B | | | |

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 6 頁)

| | | | |
|-----------|------------------|----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願平5-346026 | (71) 出願人 | 000153591 株式会社巴川製紙所 東京都中央区京橋1丁目5番15号 |
| (22) 出願日 | 平成5年(1993)12月24日 | (72) 発明者 | 小林 辰志 静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社 巴川製紙所技術研究所内 |
| | | (72) 発明者 | 松本 建 静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社 巴川製紙所技術研究所内 |
| | | (74) 代理人 | 弁理士 竹内 守 |

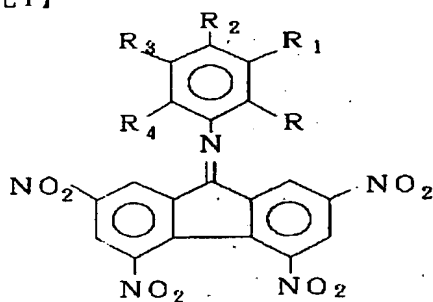
(54) 【発明の名称】 フルオレノン誘導体及びそれを用いた積層型電子写真感光体

(57) 【要約】

繰り返し電子写真特性が優れている。

【構成】 一般式

【化1】



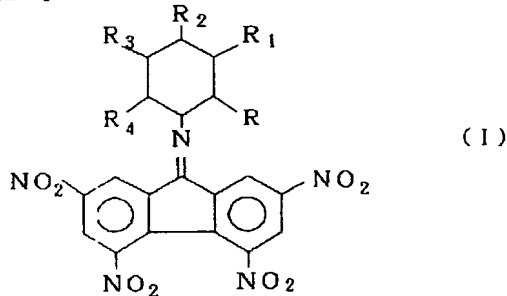
(式中Rはアルキル基、アルコキシ基又はハロゲン化アルキル基を示し、R₁〜R₄ は水素原子または同一あるいは異種のアルキル基、アルコキシ基又はハロゲン化アルキル基を示す) で表わされるフルオレノン誘導体。

【効果】 該フルオレノン誘導体を電子輸送用電荷部材として含有せしめた電子写真感光体は、帯電電位及び帯電保持率が高く、かつ高感度であり、残留電位が少なく

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式 (I)

【化 1】



(式中 R はアルキル基、アルコキシ基又はハロゲン化アルキル基を示し、R₁～R₄ は水素原子または同一あるいは異種のアルキル基、アルコキシ基又はハロゲン化アルキル基を示す) で表わされるフルオレノン誘導体。

【請求項 2】 導電性支持体上に電荷発生層及び一般式 (I) の化合物を含有する電荷移動層を順次設けたことを特徴とする積層型電子写真感光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、新規なフルオレノン誘導体及びそれを電荷移動材として用いた積層型電子写真感光体に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、電子写真プロセス等に用いられる感光体材料としては、セレン、酸化亜鉛、硫化カドミウム等を主体とした無機系の光導電材料が使用されていた。しかしながら、これらの材料は、熱安定性や耐久性などの点で必ずしも満足できるものではなく、更に毒性を有するために取扱い上の問題があった。一方、有機光導電材料を用いた感光体は製造が比較的容易で、コストが安く、取扱いが容易であること、また熱安定性に優れていること等で近年注目されてきた。特に電荷発生層中に含まれる電荷発生材料としては、アゾ顔料、フタロシアニン化合物、アントラキノン化合物、ペリレン顔料、アンタントロン顔料、シアニン色素、チオピリリウム色素などが、一方電荷移動層中に含まれる電荷移動材としてはアミン誘導体、ヒドラゾン化合物、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、トリフェニルメタン誘導体、スチリル化合物等が知られている。

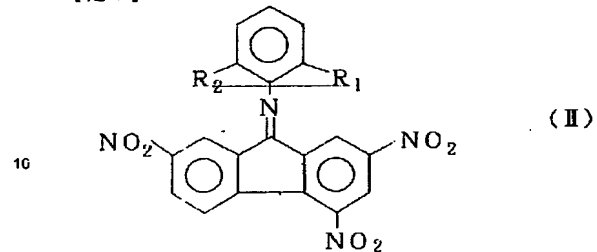
【0003】 しかしながら、これらの電荷移動材は全てが正孔輸送型であるために、これらの材料を用いる積層型の感光体では負帯電型の有機感光体にならざるを得ない。負帯電型ではオゾンの発生量も多く、電荷移動材が発生したオゾンにより劣化し、繰り返し特性及び耐刷性の問題が発生するという欠点がある。一方、電子輸送型の電荷移動材では、上記のオゾンによる問題点は少なくなるが、トリニトロフルオレノンの如く溶解性が悪く、

十分高感度の電子写真感光体が得られていない。

【0004】 これらの問題を解決すべく特開平 5-279582 号では一般式 (II)

【0005】

【化 2】



【0006】 (式中 R₁ はアルキル基、アルコキシ基又はハロゲン化アルキル基、R₂ は水素原子、アルキル基、アルコキシ基又はハロゲン化アルキル基を示す) で表わされるフルオレノン誘導体からなる電子輸送用電荷移動材を提案している。しかしこの誘導体も溶解性及び初期電子写真特性は充分優れているものの、繰り返し電子写真特性は充分満足できず更に改良が求められていた。

【0007】

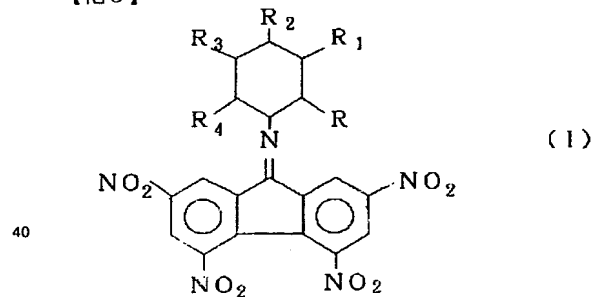
【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記の電子輸送型電荷移動材の問題点である繰り返し特性を改良した高感度な電子写真感光体を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明は、前記特開平 5-279582 号で開示されているトリニトロフルオレノン誘導体の繰り返し特性を改良し併せて溶解性を良好にするために、鋭意検討の結果、下記に示すような本発明を完成するに至った。本発明は一般式 (I)

【0009】

【化 3】



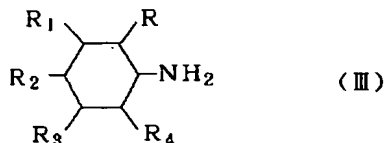
【0010】 (式中 R はアルキル基、アルコキシ基又はハロゲン化アルキル基を示し、R₁～R₄ は水素原子又は同一あるいは異種のアルキル基、アルコキシ基又はハロゲン化アルキル基を示す) で表わされるフルオレノン誘導体である。一般式 (I) の化合物の置換基 R 及び R₁～R₄ のためのアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などがあげられる。アルコ

キシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基など、ハロゲン化アルキル基としては、トリフルオロメチル基などがあげられる。

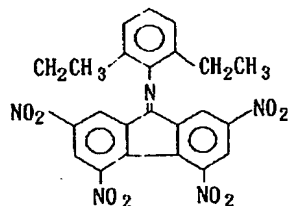
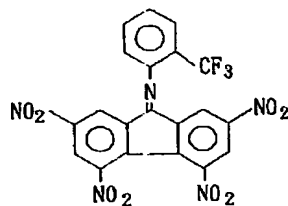
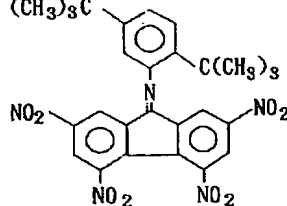
【0011】一般式 (I) のフルオレノン誘導体は、2, 4, 5, 7-テトラニトロフルオレノンを一般式 (III)

【0012】

【化4】



【0013】(式中のR, R₁ ~ R₄ は前記の意味を有



【0016】以上の如くして得られた本発明の一般式 (I) からなるフルオレノン誘導体は電子写真感光体における電子輸送型電荷移動材として優れた性質を有するものである。

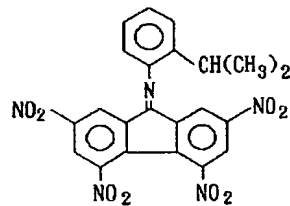
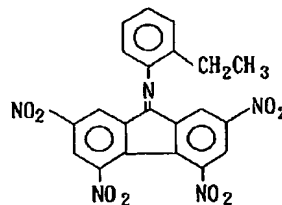
【0017】次に本発明のフルオレノン誘導体を用いた電子写真感光体について説明する。本発明の電子写真感光体は導電性支持体上に電荷発生層及び前記一般式

する) で表わされる化合物と反応させることによって得られる。

【0014】反応は例えば塩化亜鉛、無水塩化アルミニウム、酢酸、フェノール等の酸性触媒の存在下で行われ、生成物を得る。反応温度は100℃ないし反応混合物の沸騰温度、好ましくは150~230℃である。その後、該生成物をクロロホルムで溶解し吸引濾過する。この濾液を濃縮し、カラムクロマトグラフィーなどの方法で単離、精製することにより本発明のフルオレノン誘導体を得ることができる。このような方法で以下の構造式 (1) ~ (5) からなるフルオレノン誘導体を合成した。

【0015】

【化5】



(1) の化合物を含有する電荷移動層からなる感光層を形成させるもので、必要に応じて導電性支持体と感光層の間に下引き層を設けることも可能である。この場合導電性支持体上に設ける感光層の積層順序は電荷移動層に対するオゾン劣化を軽減するために、導電性支持体上に電荷発生層および電荷移動層を順次積層する積層形態が必要である。本発明に用いられる導電性支持体として

は、例えばアルミニウム、ニッケル、真ちゅう、銅などの金属シートあるいは金属円筒が使用できる。また、例えば、アルミニウムの如き金属を表面に蒸着あるいは金属箔を表面に接着したポリエステル等のフィルム、紙、合成紙、不織布等のシート状物も用いることができる。

【0018】上記の如き導電性支持体と感光層の間に必要に応じて設けられる下引き層には例えばカゼイン、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、セルロース誘導体等が使用される。下引き層の厚さは0.1~5 μ mが好ましい。電荷発生層に用いられる電荷発生材としては、公知の有機あるいは無機の光導電性物質が使用できる。これらの物質のうちでもジスアゾ系顔料、トリスアゾ系顔料、ペリレン系顔料、キナクリドン系顔料あるいはフタロシアニン系顔料または酸化亜鉛が電荷発生材として優れた特性を有し、好適である。

【0019】電荷発生層は電荷発生材と適当な結着剤、例えばポリビニルブチラール、ポリエステル、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリカーボネート等とを有機溶媒に分散、溶解して塗工液とし、これをバーコート、スピンコート、ディップコート等の方法で導電性支持体あるいは下引き層の上に塗布することによって形成される。電荷発生層の厚さは0.1~5 μ mが好ましい。また電荷発生材を真空蒸着したり、スパッタリングをして薄膜の電荷発生層を形成することも可能である。この場合の電荷発生層の厚さは0.01~0.5 μ m程度が好ましい。一方電荷移動層については本発明の一般式(1)のフルオレノン誘導体からなる電荷移動材を適当な結着剤溶液に溶解させて塗布する。

【0020】電荷移動材とともに使用される結着剤としては、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリメタクリレート、ポリビニルアセテート、シリコーン樹脂、塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体樹脂、エポキシ樹脂等が適している。結着剤を溶解する有機溶剤

元素分析値

| | C | H | N |
|---------|-------|------|-------|
| 測定値 (%) | 58.74 | 4.38 | 12.42 |
| 理論値 (%) | 59.23 | 4.60 | 12.79 |

【0022】実施例2

N-(2, 4, 5, 7-テトラニトロフルオレニリデン)-2-トリフルオロメチルアニリン〔前記構造式(3)〕の合成

2-トリフルオロメチルアニリン1.6g、2, 4, 5, 7-テトラニトロフルオレノン1.8g及び塩化亜鉛0.1gを反応容器に入れ、3時間、175~180℃に加熱した。その後生成物を約200mlのクロロホルムに溶解し、吸引濾過した。濾液をシリカゲルクロロホルムクロマトグラフィで分取し、濃縮後、ヘキサン・クロロホルム溶液で再結晶させ、目的の生成物0.3gを得た。(収率10%)。分子量は質量分析(EI-M

としては、トルエン、メチルエチルケトン、エチレンクロライド、クロルベンゼン、酢酸エチル等が使用できる。電荷移動層の厚さは10~40 μ m、好ましくは15~30 μ mである。

【0021】

【実施例】次に本発明の実施例について説明する。

実施例1

N-(2, 4, 5, 7-テトラニトロフルオレニリデン)-2, 5-ジ-*t*-ブチルアニリン〔前記構造式(1)〕の合成

2, 5-ジ-*t*-ブチルアニリン2.1g、2, 4, 5, 7-テトラニトロフルオレノン1.8g及び塩化亜鉛0.1gを反応容器に入れ、3時間210~215℃に加熱した。その後、生成物を約200mlのクロロホルムに溶解し、吸引濾過した。濾液をシリカゲルクロロホルムカラムクロマトグラフィで分取し、濃縮後、ヘキサン・クロロホルム溶液で再結晶させ、1.3gの目的物質を得た。(収率43%)。分子量は質量分析(EI-MS)で確認した($m/z=547$)。融点は280~282℃であり、核磁気共鳴スペクトル($^1\text{H-NMR}$ (270MHz, CDCl_3))の測定結果は以下のとおりであった。

δ 1.27 (s, 9H),
1.36 (s, 9H),
6.70 (s, 1H),
7.42 (d, $J=8.4\text{ Hz}$, 1H),
7.58 (d, $J=8.4\text{ Hz}$, 1H),
7.96 (d, $J=1.8\text{ Hz}$, 1H),
8.87 (d, $J=1.8\text{ Hz}$, 1H),
9.03 (d, $J=1.8\text{ Hz}$, 1H),
9.15 (d, $J=1.8\text{ Hz}$, 1H)

元素分析装置(カルロエルバ社 EA-1108)による元素分析値と構造式に基づいた理論値は下記のとおりであった。

S)で確認した($m/z=503$)。

【0023】融点は204~206℃であり、核磁気共鳴スペクトル($^1\text{H-NMR}$ (270MHz, CDCl_3))の測定結果は以下のとおりであった。

δ 7.00 (d, $J=7.6\text{ Hz}$, 1H),
7.56 (t, $J=7.6\text{ Hz}$, 1H),
7.65 (s, 1H),
7.73 (t, $J=7.6\text{ Hz}$, 1H),
7.93 (d, $J=7.6\text{ Hz}$, 1H),
8.88 (s, 1H),
9.02 (s, 1H),
9.16 (s, 1H)

元素分析装置（カルロエルバ社 EA-1108）による元素分析値と構造式に基づいた理論値は下記のとおり

| | C | H | N |
|---------|-------|------|-------|
| 測定値 (%) | 47.74 | 1.60 | 13.84 |
| 理論値 (%) | 47.73 | 1.60 | 13.92 |

【0024】実施例3

N-（2，4，5，7-テトラニトロフルオレニリデン）-2，6-ジエチルアニリン〔前記構造式（5）〕の合成

2，6-ジエチルアニリン 3.0 g、2，4，5，7-テトラニトロフルオレノン 3.6 g 及び塩化亜鉛 0.1 g を反応容器に入れ、1.5 時間 150～155℃に加熱した。その後生成物を約 200 ml のクロロホルムに溶かし、吸引濾過した。濾液をシリカゲルクロロホルムカラムクロマトグラフィで分取し濃縮後、ヘキサン-クロロホルム溶液で再結晶させ、目的の生成物 0.5 g を得た。（収率 10%）。分子量は質量分析（EI-MS）で確認した（ $m/z = 491$ ）。

| | C | H | N |
|---------|-------|------|-------|
| 測定値 (%) | 55.02 | 3.36 | 13.74 |
| 理論値 (%) | 56.22 | 3.47 | 14.25 |

【0026】実施例4

アルミニウムが蒸着された厚さ 100 μm のポリエステルフィルム上に、カゼインを乾燥後の膜厚が 2 μm になるように塗布し下引き層を設けた。該下引き層上に下記組成よりなり、ガラスビースを用いた分散装置により 1 時間分散して作成した塗液を塗布し、60℃にて 10 分間乾燥後、更に 50℃で 3 時間真空乾燥して厚さ 0.5 μm の電荷発生層を設けた。

X 型無金属フタロシアニン顔料 2 重量部

ポリビニルブチラール 1 重量部

（電気化学工業社製 #4000-1）

ジクロルエタン 97 重量部

次に以下の要領で電荷移動層の塗工液を作成した。

構造式（1）の化合物 10 重量部

ポリカーボネート 10 重量部

（パンライト L1250 帝人化成社製）

ジクロルエタン 80 重量部

上記組成物を混合溶解して、電荷移動層の塗工液とした。この塗工液を電荷発生層の上に塗布し、同様の乾燥をして厚さ 20 μm の電荷移動層を作成し、本発明の電子写真感光体を得た。

【0027】この電子写真感光体の電子写真特性を川口電機社製エレクトロスタティックペーパーアナライザー EPA8100 型を用いて測定した。その結果を表 1 に示す。測定項目及び条件は下記の通りである。

〔測定項目〕

V_0 : 帯電初期表面電位 (V)

DDR : 帯電終了から 2 秒後の電位保持率 (%)

$E_{1/2}$: 半減露光量 ($\text{luxe} \cdot \text{sec}$)

であつた。

【0025】融点は 275～278℃であり、核磁気共鳴スペクトル（H-NMR（270 MHz, CDC1₃））の測定結果は次の通りである。

δ 1.09 (t, $J = 7.3 \text{ Hz}$, 6H),
2.35 (q, $J = 7.3 \text{ Hz}$, 4H),
7.26-7.34 (m, 3H),
7.61 (d, $J = 1.8 \text{ Hz}$, 1H),
8.86 (d, $J = 1.8 \text{ Hz}$, 1H),
9.03 (d, $J = 1.8 \text{ Hz}$, 1H),
9.25 (d, $J = 1.8 \text{ Hz}$, 1H)

元素分析装置（カルロエルバ社 EA-1108）による元素分析値と構造式に基づいた理論値は下記のとおりであつた。

| | C | H | N |
|---------|-------|------|-------|
| 測定値 (%) | 55.02 | 3.36 | 13.74 |
| 理論値 (%) | 56.22 | 3.47 | 14.25 |

V_R : 露光開始から 1.5 秒後の残留電位 (V)

〔測定条件〕

①測定モード : スタティックモード

②コロナ放電電圧 : +6 kV

③感光体帯電速度 : 167 mm/sec

④露光波長 : 白色光

⑤露光光量 : 101 lux

⑥前露光 : 300 lux (白色光), 0.2 秒

【0028】実施例5

実施例4の構造式（1）の化合物の代わりに構造式（3）の化合物を用いた他は実施例4と同様に電子写真感光体を得、評価を行った。結果を表1に示す。

【0029】比較例1

実施例4の構造式（1）の化合物の代わりに2，4，5，7-テトラニトロフルオレノンを用いた他は実施例4と同様に電荷移動層の塗液を作成したが、2，4，5，7-テトラニトロフルオレノンはほとんど溶解せず残留したままで、塗液を作成することができなかった。

【0030】比較例2

実施例4の構造式（1）の化合物の代わりにN-（2，4，7-トリニトロフルオレニリデン）-2-エチルアニリンを用いた他は実施例4と同様に電子写真感光体を得、評価を行った。結果を表1に示す。

【0031】比較例3

実施例4の構造式（1）の化合物の代わりにN-（2，4，7-トリニトロフルオレニリデン）-2-トリフルオロメチルアニリンを用いた他は実施例4と同様に電子写真感光体を得、評価を行った。結果を表1に示す。

【0032】

【表 1】

表 1 電子写真特性

| | | V_0 | DDR | $E_{1/2}$ | V_R |
|-------|------|-------|-----|-----------|-------|
| | 回 数 | (V) | (%) | (lux·sec) | (V) |
| 実施例 4 | 1 | 810 | 98 | 8 | 70 |
| | 2500 | 850 | 96 | 9 | 100 |
| | 5000 | 800 | 97 | 10 | 100 |
| 実施例 5 | 1 | 780 | 97 | 8 | 60 |
| | 2500 | 810 | 98 | 8 | 80 |
| | 5000 | 820 | 98 | 9 | 90 |
| 比較例 2 | 1 | 620 | 95 | 8 | 80 |
| | 2500 | 720 | 98 | 9 | 180 |
| | 5000 | 830 | 99 | 10 | 250 |
| 比較例 3 | 1 | 620 | 97 | 8 | 80 |
| | 2500 | 730 | 98 | 9 | 150 |
| | 5000 | 790 | 98 | 10 | 250 |

【0033】表1の如く、本発明の電荷移動材を用いた感光体は帯電電位及び残留電位が繰り返し使用において極めて安定的に推移し、また感度及び暗減衰とも優れた特性を示すことがわかる。

【0034】

【発明の効果】本発明の電荷移動材は優れた溶解性を持

ち、エレクトロン輸送用として充分優れた特性を具備する。すなわち本発明の電子写真感光体は帯電電位も高く、帯電保持率も高く、かつ高感度にして残留電位が少なく、更に繰り返しにおいてもこれらの特性が変化せず、安定的に推移し、正帯電用電子写真感光体として使用できるという作用効果を奏する。